

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-132786

(43)Date of publication of application : 22.05.1998

(51)Int.Cl.

G01N 27/62
H01J 49/26

(21)Application number : 08-305935

(71)Applicant : SHIMADZU CORP

(22)Date of filing : 30.10.1996

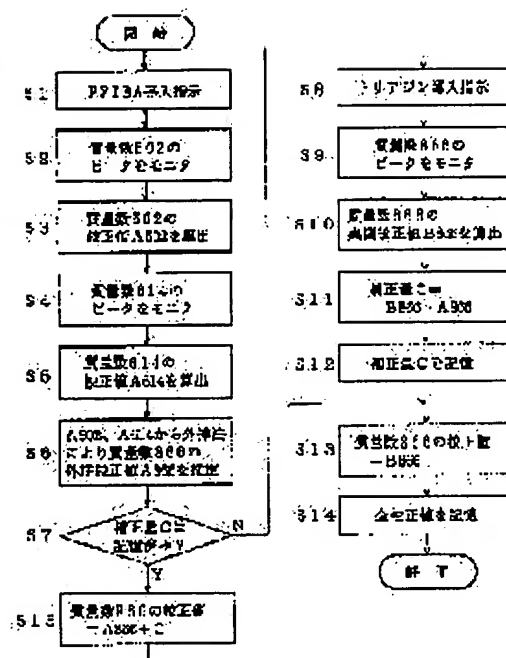
(72)Inventor : ITOI HIROTO

(54) MASS SPECTROSCOPE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To correctly calibrate mass number without using a standard sample of high molecular weight.

SOLUTION: Calibration values of two points obtained by actually measuring a standard sample of low molecular weight are extrapolated, thereby obtaining an extrapolation calibration value of a high mass number area (S6). The difference of a calibration value obtained by actually measuring a standard sample of high molecular weight and the extrapolation calibration value is stored as a correction amount in a memory (S12). In forming calibration values afterwards, only the standard sample of low molecular weight is measured, and the obtained calibration values of two points are extrapolated, thereby obtaining the extrapolation calibration value of the high mass number area. The correction amount is added to the extrapolation calibration value, thereby, calculating the calibration value in the high mass number area (S15).



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-132786

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月22日

(51) Int. Cl.⁶

G 0 1 N 27/82

H 0 1 J 49/26

識別記号

F I

G 0 1 N 27/82

H 0 1 J 49/26

D

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-305935

(22) 出願日 平成8年(1996)10月30日

(71) 出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72) 発明者 糸井 弘人

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社

島津製作所三条工場内

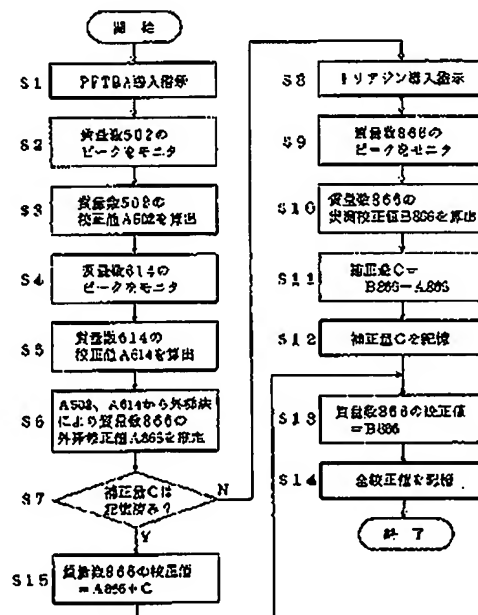
(74) 代理人 弁理士 小林 良平

(54) 【発明の名称】 質量分析装置

(57) 【要約】

【課題】 高分子量の標準試料を使用せずに正確な質量数の校正を行なう。

【解決手段】 低分子量の標準試料の実測により得た2点の校正値を外挿して高質量数領域の外挿校正値を求め(S6)、高分子量の標準試料の実測により得た校正値と外挿校正値との差を補正量としてメモリに記憶する(S12)。以降の校正値作成の際には、低分子量の標準試料の測定のみを行ない、これにより得た2点の校正値を外挿して高質量数領域の外挿校正値を求め、この外挿校正値に補正量を加算することにより高質量数領域における校正値を算出する(S15)。



(2)

特開平10-132786

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 標準試料の測定により得たピークを基に算出した質量数の校正値を用いて未知試料のピークの質量数を校正する質量分析装置において、

a) 予め低分子量の標準試料及び高分子量の標準試料の測定をそれぞれ実行し、該低分子量の標準試料の測定により得られた校正値を基に指定した高質量数領域における校正値と該高分子量の標準試料の測定により得られた校正値との差分に基づいて高質量数領域における校正値の補正量を求める補正算出手段と、

b) 該補正量を記憶しておく記憶手段と、

c) 低分子量の標準試料の測定により低質量数領域における校正値を決定すると共に、該校正値と前記記憶手段に記憶している補正量とに基づいて高質量数領域における校正値を算出する校正値決定手段と、

d) 該校正値決定手段により決められた校正値を用いて未知試料のピークの質量数を校正する校正手段と、を備えることを特徴とする質量分析装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は質量分析装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 質量分析装置は、気化した試料分子をイオン化し、このイオンを質量数（質量 m を電荷 z で除した値）の大きさに応じて分離し、質量数毎にイオンの生成数に対応した強度信号を測定して質量スペクトルを作成する構成を有している。この種の装置では、質量スペクトルにおいて分子イオンのピークの現われる質量数から試料分子の分子量を算出することができる。また、分子イオンが崩壊することにより生じるフラグメントイオンの各ピークを調べることににより崩壊様式を推定し、これにより未知物質の構造を解析することができる。

【0003】 このような質量分析装置では、未知物質の測定により得られる各ピークの正確な質量数は、分子量が既知である標準試料によるピークを用いて決定される。すなわち、図4に示すように、既知物質の分子量から理論的に計算されるピークの位置（質量数）とその物質を測定したときにピークの現われる位置とは必ずしも一致しない。そこで、標準試料を測定したときにピークの出現する位置とそのピークの理論値との差分を計算し、これを校正値として記憶しておく。通常、このような校正値は質量数に依存するので、複数の質量数校正点を設定し、各点における校正値をそれぞれ得て、その校正値を内挿又は外挿することにより質量数校正点以外の任意の質量数における校正値を求める。そして、未知試料の測定により得たピークの実測値にその校正値を加算することにより、未知試料の正確な質量数を算出する。図4に示したような質量数のズレは装置の調整状況や気温等の周囲条件の影響を受けるため、例えば1日に1

2

回、或いは所定回数の未知試料の測定を実行する毎に標準試料の測定を行なって校正値を修正するのが一般的である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記の如き質量数校正のために用いる標準試料はフラグメントイオンのピークが規則的に現われるものが便利であり、例えば相対的に低い質量数領域においてはPFTBA（Perfluorotributylamine）がよく用いられる。一方、質量数 $m/z = 700$ 程度以上の相対的に高い質量数領域では、トリアジン（Tris-(perfluoroheptyl)-s-triazine）やPKF（Perfluorokerosene）等の高分子量の標準試料が使用される。しかしながら、PFTBAは沸点が低く気体として安定であるため装置への導入が容易であるのに対し、トリアジンやPKFは沸点が高く気体として不安定であるため、装置に導入するのが困難である。しかも、導入された後にイオン化室内等に暫時残留するため、その後に行なう未知試料の測定に影響を与えてしまい高感度の分析に支障をきたすことがある。

20 【0005】 このため、従来、PFTBA等の低分子量（ここではトリアジン等と比較して低い分子量であるという意味で「低分子量」という）の標準試料を用いて質量数 $m/z = 700$ 以下の質量数領域内の複数の質量数校正点における校正値を算出し、その校正値を外挿することにより質量数 $m/z = 700$ 以上の質量数領域における校正値を求めるという簡易的な方法も利用されていた。しかしながら、このような方法によると、大きな質量数領域では校正の誤差が大きくなってしまいうので高精度の分析は行えない。

30 【0006】 本発明は上記課題を解決するために成されたものであり、その目的とするところは、高分子量の標準試料による残留汚染をできる限り少なくしつつ、広い質量数領域において精度の高い質量数校正を行なうことができる質量分析装置を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するために成された本発明は、標準試料の測定により得たピークを基に算出した質量数の校正値を用いて未知試料のピークの質量数を校正する質量分析装置において、

40 a) 予め低分子量の標準試料及び高分子量の標準試料の測定をそれぞれ実行し、該低分子量の標準試料の測定により得られた校正値を基に指定した高質量数領域における校正値と該高分子量の標準試料の測定により得られた校正値との差分に基づいて高質量数領域における校正値の補正量を求める補正算出手段と、

b) 該補正量を記憶しておく記憶手段と、

50 c) 低分子量の標準試料の測定により低質量数領域における校正値を決定すると共に、該校正値と前記記憶手段に記憶している補正量とに基づいて高質量数領域における校正値を算出する校正値決定手段と、

(3)

特開平10-132786

3

の該校正値決定手段により決められた校正値を用いて未知試料のピークの質量数を校正する校正手段と、を備えることを特徴としている。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明に係る質量分析装置では、予め、PFTBA等の低分子量の標準試料の測定を行なうことにより所定の質量数以下の領域内の複数の質量数校正点における校正値を求める。また、トリアジン等の高分子量の標準試料の測定を行なうことにより所定の質量数以上の領域内の1箇所以上の質量数校正点における校正値を求める。補正値算出手段は、高分子量の標準試料の測定により得た校正値と、低分子量の標準試料の測定により得た2箇所以上の質量数校正点における校正値を外挿して求めた外挿校正値との差分を計算し、この値を校正値の補正量として記憶手段に記憶させる。

【0009】一旦、補正量が決定された後に校正値を修正する処理を行なう際には、低分子量の標準試料のみを使用し、この標準試料の測定を行なうことにより所定の質量数以下の領域内の複数の質量数校正点における校正値を求める。校正値決定手段は、その2箇所以上の質量数校正点における校正値を外挿して補正値に対応する質量数校正点における外挿校正値を算出し、この外挿校正値に補正値を加算（又は減算）することにより所定の質量数以上の領域内の質量数校正点における校正値を算出する。これにより、広い質量数範囲における校正値を得て、この校正値を用いて未知試料の測定により得られたピークの質量数を校正する。

【0010】

【発明の効果】本発明の質量分析装置によれば、始めに高分子量の標準試料の測定を行なっておくことにより、それ以降に校正値を修正する際には低分子量の標準試料の測定のみにより広い質量数範囲に亘って正確な校正値を得ることができる。実用上は、低分子量の標準試料の測定により得られた校正値がそれ以前の値と大きく相違する場合等、装置の設定条件が大きく変わったと想定される場合にのみ、高分子量の標準試料の測定を再度行ない補正値を計算し直せばよい。したがって、取り扱いの困難な高分子量の標準試料を用いる必要が殆どなくなるので、高分子量の標準試料による装置の残留汚染の恐れが極めて小さくなると共に、測定者の作業の負担も軽減される。また、高分子量の標準試料の測定を行なわずとも、高質量数領域を含む広い範囲において高精度の校正が行なえ、分析精度が向上する。

【0011】

【実施例】以下、本発明に係る質量分析装置の一実施例を図1～図3を参照して説明する。図1はこの質量分析装置の構成図である。測定部は、イオン化部10、質量分離部20、検出部22及び制御部24から構成され、検出部22の検出信号はデータ処理部26に入力されている。イオン化部10のイオン化室12には、低分子量

4

の標準試料であるPFTBA及び高分子量の標準試料であるトリアジンがそれぞれ電磁弁14、16を介して供給されるようになっている。また、イオン化室12には未知試料を導入するための試料導入管18も接続されるようになっており、例えばガスクロマトグラフ質量分析装置（GC-MS）の場合には試料導入管18にはカラムから溶出するガスが導入される。

【0012】データ処理部26は、質量スペクトルを作成すると共に質量スペクトルを基に各種演算処理を実行することにより未知試料の分子量を算出する。算出された質量スペクトル及び分析結果は、プリンタ等の出力部28から出力される。データ処理部26は校正処理部30を含んでおり、校正処理部30は校正制御部32、演算部34、補正値メモリ36及び校正値メモリ38等から構成されている。

【0013】上記構成の質量分析装置における試料分析時の動作を概略的に説明する。イオン化部10において電磁弁14、16が閉鎖され、試料導入管18に気化した試料が導入されると、イオン化室12内では電子衝撃により試料分子がイオン化され、更に分子イオンは崩壊を生じフラグメントイオンを生成する。これらのイオンは質量分離部20において質量数に従って分離され、検出部22では質量数毎にイオン生成数に応じたイオン電流が得られる。質量分離部20に例えば四重極フィルタを用いる場合には、四重極に印加する電圧を掃引することにより四重極を通過するイオンの質量数を走査する。また、磁気収束型の質量分離を行なう場合には、磁場を掃引することによりイオンの軌道を変えて質量数を走査する。

【0014】データ処理部26では、このような質量走査によって得られた検出信号を基に質量スペクトルが作成される。質量分離部20において或る特定の質量数を有するイオンを分離すべく制御したとき、実際に検出部22にて検出されるイオンの質量数は一般に目的とする質量数とは同一にならない。そこで、校正処理部30はこの質量数のズレを校正し、質量スペクトルに現われたピークの位置が理論的に正しい位置に近づくようにする。以下、本実施例の質量分析装置の特徴的な動作である校正処理の動作を説明する。

【0015】未知試料の測定により得られたピークの質量数の校正を行なうためには、予め1乃至複数の質量数校正点における校正値を標準試料の測定により求めておく。図2は、このような校正値を得る際の校正処理部30の動作を示すフローチャートである。ここでは、例えばPFTBAによる質量数校正点は質量数 $m/z=31$ 、 $m/z=69$ 、 $m/z=169$ 、 $m/z=264$ 、 $m/z=414$ 、 $m/z=502$ 及び $m/z=614$ の7箇所とし、トリアジンによる質量数校正点は質量数 $m/z=866$ の1箇所のみとする。

【0016】まず、初めて校正値を作成するか、或いは

(4)

特開平10-132786

5

既に校正値が作成されていても後述の補正値C自体を修正する場合の処理動作について述べる。校正値作成が指示されると、校正制御部32は制御部24に制御信号を送り、電磁弁14を開いてPFTBAをイオン化室12へ導入し前述のような測定を実行する(ステップS1)。これにより、データ処理部26ではPFTBAの質量スペクトルが作成される。PFTBAの質量スペクトルには上記7箇所の質量数校正点を含む複数の質量数においてピークが現われるが、ここでは質量数 $m/z = 502$ 及び $m/z = 614$ の2箇所の質量数校正点を高質量数領域における校正値を推定するために利用するものとする。

【0017】そこで、PFTBAの質量スペクトルから質量数 $m/z = 502$ に対応するピークをモニタし(ステップS2)、このピークの質量数の実測値と理論値との差分を求め、これを質量数 $m/z = 502$ における校正値A502とする(ステップS3)。次に、PFTBAの質量スペクトルから質量数 $m/z = 614$ に対応するピークをモニタし(ステップS4)、このピークの質量数の実測値と理論値との差分を求め、これを質量数 $m/z = 614$ における校正値A614とする(ステップS5)。そして図3に示すように、校正値A502及び校正値A614の2点を外挿することにより、質量数 $m/z = 866$ における外挿校正値A866を推定する(ステップS6)。すなわち、外挿校正値A866は次式により得られる。
$$A866 = \{(A614 - A502) \cdot (866 - 614) / (614 - 502)\} + A614$$

【0018】続いて、補正値Cが補正値メモリ36に記憶されているかを判定する(ステップS7)。初めて校正値作成処理を行なう場合には補正値Cは記憶されていないからステップS8へと進む。また、補正値C自体の修正を行なう場合にも予め補正値をリセットする等の処理を行なうことによりステップS8へと進むようにする。

【0019】ステップS8では、校正制御部32は制御部24に制御信号を送り、電磁弁16を開いてトリアジンをイオン化室12へ導入し前述のような測定を実行する(ステップS8)。これにより、データ処理部26ではトリアジンの質量スペクトルが作成される。この質量スペクトルから質量数 $m/z = 866$ に対応するピークをモニタし(ステップS9)、このピークの質量数の実測値と理論値との差分を求め、これを質量数 $m/z = 866$ における実測校正値B866とする(ステップS10)。そして、この実測校正値B866と先に算出した外挿校正値A866との差分を計算し(ステップS11)、この差分を補正値Cとして補正値メモリ36に記憶する(ステップS12)。

【0020】続いて、上記実測校正値B866を質量数 $m/z = 866$ の質量数校正点における校正値とし(ステップS13)、他の7箇所の質量数校正点における校正

6

値はPFTBAの実測に基づく校正値を用い、これらの計8箇所の質量数校正点における校正値を校正値メモリ38に記憶する(ステップS14)。以上により校正値作成処理が終了する。したがって、このような処理の後に未知試料の分析を実行する場合、上述のように校正値メモリ38に記憶された校正値を用い、質量数校正点以外の質量数に対してはその質量数に近接した2箇所の質量数校正点における校正値を内挿又は外挿して校正値を算出する。そして、未知試料の測定により得られたピークの質量数に算出した校正値を加算することにより、正確な質量数を算出する。

【0021】上述のように、一旦補正値Cが記憶された後に校正値作成処理が実行される場合には、PFTBAの測定を行なった後に上記ステップS7にて補正値Cが記憶されていると判定されるのでステップS15へ進む。ここでは、PFTBAの測定に基づいて推定された外挿校正値A866に補正値メモリ36から読み出した補正値Cを加算し、これを質量数 $m/z = 866$ の質量数校正点における校正値とする。したがって、補正値Cが記憶されているときには、トリアジンをを用いることなくPFTBAの測定結果及び補正値Cに基づいて質量数 $m/z = 866$ の質量数校正点における校正値が決定される。

【0022】なお上記実施例では、低分子量の標準試料としてPFTBA、高分子量の標準試料としてトリアジンを使用しているが、他の標準試料を使用してもよい。

【0023】また、図1の構成ではトリアジンを電磁弁16を介してイオン化室12に導入するようにしているが、トリアジンを使用する頻度は極めて低いため、PFTBAのみを電磁弁を介して導入するようにし、トリアジンは必要に応じてマニュアル操作により導入するような構成とすれば装置のコストを下げることができる。この場合、トリアジンは手動弁を設けた試料導入管を介して導入するようにしてもよいし、また未知試料を導入するための試料導入管を利用するようにしてもよい。

【0024】更には、上記実施例において、トリアジンの測定による質量数校正点を複数(例えば質量数 $m/z = 771$ 、 $m/z = 866$ 、 $m/z = 1016$ の3箇所)とし、各質量数校正点において上述の方法で補正値を算出するようにしてもよい。また、外挿方法は2点間の直線外挿のみならず、3点以上を用いた適宜の関数による外挿とすることもできる。

【0025】その他の点においても、上記実施例は一例であって本発明の趣旨の範囲で適宜変更や修正を行なえることは明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の質量分析装置の一実施例の構成図。

【図2】 この質量分析装置における校正値作成処理の動作を示すフローチャート。

【図3】 この質量分析装置における校正値作成処理の

(5)

特開平10-132786

7

8

動作を説明するための模式図。

【図4】 質量数の校正の概念を示す図。

【符号の説明】

10…イオン化部

20…質量分離部

22…検出部

24…制御部

* 26…データ処理部

30…校正処理部

32…校正制御部

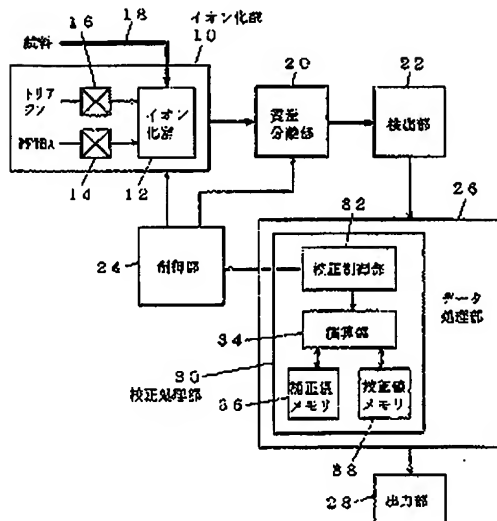
34…演算部

36…補正値メモリ

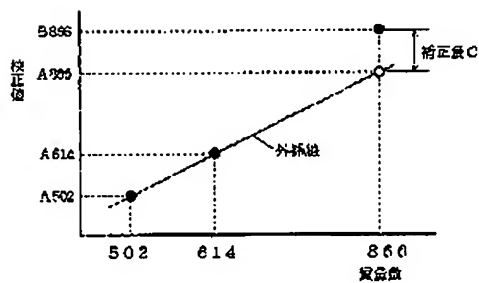
38…校正値メモリ

*

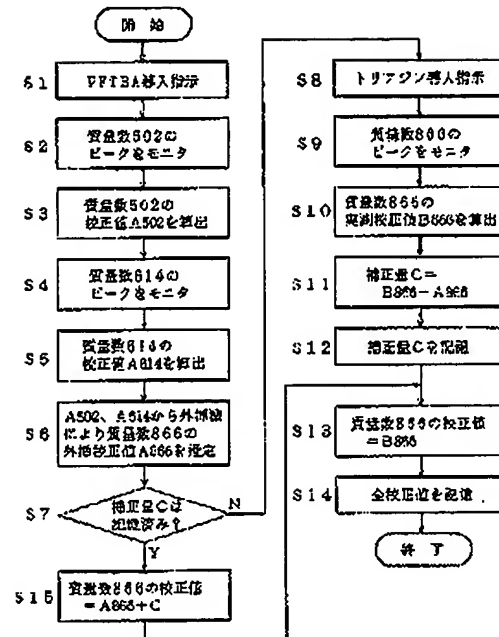
【図1】



【図3】



【図2】



【図4】

